

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-163032

(43)公開日 平成6年(1994)6月10日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-336581	(71)出願人	000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(22)出願日	平成4年(1992)11月24日	(72)発明者	塚本 寿 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解質リチウム電池

(57)【要約】

【目的】エネルギー密度が高く、かつ、信頼性の点でも優れた非水電解質リチウム電池を得ること。

【構成】黒鉛粉末にメソフェーズ小球体炭素粉末を混合したものを結着剤と混合して電極基体に塗布してなる負極板を備える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛粉末にメソフェーズ小球体炭素粉末を混合したものを結着剤と混合して電極基体に塗布してなる負極板を備えたことを特徴とする非水電解質リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質リチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】電子機器の小形軽量化に伴い、小形で軽量かつ高エネルギー密度の電池が求められている。これら要求を満たす電池として、非水電解質リチウム電池が有望である。これは、正極にリチウムを吸蔵放出する物質を用い、負極に金属リチウム、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵放出する物質を用い、電解液に有機電解質や固体電解質などの非水電解質を用いた電池である。

【0003】最近の非水電解質リチウム電池では、安全性の点から負極に炭素材料を用いるのが一般的である。特に黒鉛粉末は、黒鉛化度の低い炭素材料に比較してリチウムの吸蔵放出量が大い点で優れている。

【0004】しかし、発明者は、黒鉛粉末を用いて、いわゆるペースト式により負極板を製作した場合に、下記のような問題点があることを見いだした。すなわち、黒鉛粉末と結着剤とを混合してペースト状にしたものを電極基体に塗布する場合に、ペースト粘度が低すぎて塗布厚みを一定以上厚くできないという問題があった。電極厚みを一定以上厚くできないということは、電池設計の自由度を制限するばかりでなく、電池内のセパレーターや電極基体の占有体積を増加させ電池のエネルギー密度を低下させる要因ともなる。

【0005】ペースト粘度を向上させるために結着剤量を増加させると電極の内部抵抗が増加するので好ましくない。また、ペーストに増粘剤を添加する方法が考えられるが、増粘剤が電池系内に持ち込まれた場合、性能に複雑な影響を与えるので好ましくない。また、電池内で不活性な無機材料や有機材料を添加して厚塗りを可能にする方法は、電池エネルギー密度を低下させるので好ましくない。

【0006】リチウムを吸蔵放出する炭素繊維を上記ペーストに添加する方法は、電池エネルギー密度を低下させず電池性能にも悪影響を与えない優れた方法であるが、繊維状物質が電極より飛び出して電池ショートの原因となるという新たな問題が生じることがわかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、黒鉛粉末にメソフェーズ小球体炭素粉末を混合したものを結着剤と混合して電極基体に塗布してなる負極板を備えたことを特徴とする非水電解質リチウム電池を用いることにより前

記課題を解決するものである。

【0008】

【作用】黒鉛粉末は一般に表面エネルギーが小さくしかも粒子同志がお互いによく滑るので、これに結着剤を混合してなるペーストは非常に粘度が低い。本発明に用いるメソフェーズ小球体炭素粉末は、ビッチ系の炭素材料を熱分解して得られるもので、等方性のものと異方性のものがある。また、粒径は数 $\mu\text{m}$ から50 $\mu\text{m}$ 程度であり、黒鉛化度の低いものから高いものまで種類の種類がある。いずれにしてもその表面は複雑な形状を有し独特の自己粘着性を有するので上記ペーストに添加すると粒子同志の粘着度が向上しペースト粘度が向上する。この結果、黒鉛粉末を主として用いたペースト負極板の厚塗りが可能となるものである。

【0009】また、上記メソフェーズ小球体炭素粉末は、リチウムの吸蔵放出量が大い（特に黒鉛化度の高いものが約270 から300mAh/gと大い）ので、これを添加したことによって電極のエネルギー密度が低下することはない。むしろ形状の異なる粒子が混在することで加圧プレスによる電極多孔度の低下を抑制し、電極充填密度を向上できるので電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0010】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0011】本発明の電池に用いる負極板を下記のように試作した。65重量部のロンザ製黒鉛粉末KS25（d002面間距離0.3355nm）、18重量部の川崎製鉄製メソフェーズ小球体炭素粉末KMFC（平均粒径14.8 $\mu\text{m}$ 、焼成密度1.702g/cm<sup>3</sup>）に12wt%のポリフッ化ビニリデン溶液（溶媒はN-メチルピロリドン）をポリフッ化ビニリデンが10重量部になるように加えて攪拌し、さらにN-メチルピロリドンを粘度調節のために7重量部ほど添加したものをよく攪拌して負極ペーストとした。この負極ペーストをニッケルメッキを施した鉄製穿孔板（厚さ60 $\mu\text{m}$ ）に塗布したのち、80℃で2時間乾燥しロールプレス後打ち抜いて、長さ57mm、幅15mm、厚さ600 $\mu\text{m}$ の負極板を試作した。

【0012】正極板を下記のように試作した。90重量部のLiCoO<sub>2</sub>、3重量部のケッチェンブラックに10wt%のTFE溶液をテフロンが7重量部となるように加えてよく混合した後、120℃で3時間乾燥し、粉碎して正極合剤を試作した。この正極合剤をSUS304からなるステンレス穿孔板（厚さ60 $\mu\text{m}$ ）の両面に加圧密着させた後打ち抜いて、長さ57mm、幅14mm、厚さ400 $\mu\text{m}$ の正極板を試作した。

【0013】上記正極板4枚をポリエチレン製の微孔膜セパレーター（三菱化成製BX-4）に包み込み、上記負極板5枚と交互に積層した後、SUS304製電池ケースに挿入して電解液（1モルLiPF<sub>6</sub>/EC+DEC）を注液し

て封口し、長さが65mm幅16.4mm厚さ5.6mmの角形電池を試作した。この電池を本発明の非水電解質リチウム電池(A)とする。

【0014】比較のための電池(ア)を下記のように試作した。メソフェーズ小球体炭素粉末を用いずに黒鉛粉末を83重量部とした以外は電池(A)と同様の負極ペーストを試作した。このペーストを用いて負極板を試作した場合、仕上がり厚さは300 $\mu$ mが限度でありこれより厚塗りすることは困難であった。このため電池

(ア)は、厚さ200 $\mu$ mの正極板を8枚、上記負極板を9枚用いて試作した。いずれにしても電池内に占有するセパレーターや穿孔板の体積が増加するので電池容量は低下した。

【0015】比較のための電池(イ)を下記のように試作した。メソフェーズ小球体炭素粉末の代わりに平均径\*

\*13 $\mu$ m平均長さ130 $\mu$ mの炭素繊維(DONACARBO S-244)を添加した以外は電池(A)と同様の負極板を試作した。この場合、電極の厚塗りは問題なくできた。また、上記炭素繊維は、それ自身がリチウムを吸蔵放出するので放電容量の低下はほとんどなかった。しかし、炭素繊維は非常に弾性、剛性が強いので塗布の時に電極より飛び出した場合に、後のロールプレスによっても電極内に埋め込むことができず、このため電池がショートする場合があった。

【0016】表1に上記(A)、(ア)および(イ)の電池の平均放電容量(試験電池数100セル)、ショート率を示す。

【0017】

【表1】

	N=100 平均放電容量(mAh)	N=100 ショート発生率(%)
電池(A)	317	1
電池(ア)	284	1
電池(イ)	300	9

表1から明らかなように本発明の電池は、放電容量が大きく、ショートの確率も低い。なお、電池容量は、温度25℃で60mAで4.1Vまで充電し、60mAで2.7Vまで放電したときの容量である。

【0018】メソフェーズ小球体炭素粉末は、天然黒鉛や人造黒鉛に比較して約10倍ほど高価であるので、その添加量は必要なペースト粘度が得られる最小の値にとどめる方がよい。必要なペースト粘度は、塗布しようと

する電極の厚みによって異なる。厚い電極が必要な場合には、より粘性の高いペーストが必要である。通常、メソフェーズ小球体炭素粉末の添加量は、0.5wt%から60wt%である。

【0019】

【発明の効果】上述のごとく、本発明の非水電解質リチウム電池は、エネルギー密度が高く、信頼性の点でも優れている。

Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM

SERVICES

INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches

My Account | Products | News | Events

Search: Quick/Number Boolean Advanced

Help

## The Delphion Integrated View

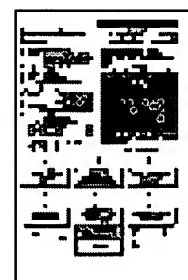
Buy Now: [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent...](#)☐ Email this to a friendTitle: **JP6163032A2: NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM BATTERY**Country: **JP Japan**Kind: **A**Inventor: **TSUKAMOTO HISASHI;**Assignee: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **June 10, 1994 / Nov. 24, 1992**Application Number: **JP1992000336581**IPC Code: **H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 10/40;**Priority Number: **Nov. 24, 1992 JP1992000336581**

Abstract:

**PURPOSE:** To heighten electrode filling density, and improve battery energy density by adding a binding agent to mixture formed by mixing meso phase globule carbon powder in graphite powder, and forming a negative electrode plate after it is applied to an electrode base body.

**CONSTITUTION:** Polyvinyliden fluoride solution is added to mixture formed by mixing meso phase globule carbon powder in graphite powder, and it is agitated, and N-methyl pyrrolidone is added to adjust viscosity, and it is agitated, and negative electrode paste is formed. After this negative electrode paste is applied to an electrode base body composed of an iron punched plate to which nickel metal plating is applied, and it is dried, and a negative electrode plate is formed. As for the paste formed by mixing a binding agent in the graphite powder, the viscosity is low, and when the meso phase globule carbon powder is mixed in this, the paste viscosity is improved, and thick painting of the negative electrode plate becomes possible. As for the meso phase globule carbon powder, a lithium storing and releasing quantity is large, so that electrode filling density is improved. Thereby, battery energy density is heightened, and reliability is improved.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

View  
Image

1 page

Family:

PDF	Patent	Pub. Date	Filed	Title
	<a href="#">JP6163032A2</a>	June 10, 1994	Nov. 24, 1992	NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM BATTERY
	<a href="#">JP2762881B2</a>	June 4, 1998	Nov. 24, 1992	HISUIDENKAISHITSURICHIMUMUDENCHI
2 family members shown above				

Other Abstract Info: **CHEMABS 121(16)183662B CAN121(16)183662B DERABS C94-227885 DERC94-227885**

JAPABS 180475E000128 JAP180475E000128



[Nominate this for the Gallery...](#)

© 1997-2002 Delphion, Inc.

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)



(19)

(11) Publication number: **06163032 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **04336581**(51) Intl. Cl.: **H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/40**(22) Application date: **24.11.92**

(30) Priority:

(43) Date of application  
publication: **10.06.94**(84) Designated contracting  
states:(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD**(72) Inventor: **TSUKAMOTO HISASHI**

(74) Representative:

**(54) NONAQUEOUS  
ELECTROLYTE LITHIUM  
BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To heighten electrode filling density, and improve battery energy density by adding a binding agent to mixture formed by mixing meso phase globule carbon powder in graphite powder, and forming a negative electrode plate after it is applied to an electrode base body.

CONSTITUTION: Polyvinyliden fluoride solution is added to mixture formed by mixing meso phase globule carbon powder in graphite powder, and it is agitated, and N-methyl pyrrolidon is added to adjust viscosity, and it is agitated, and negative electrode paste is formed. After this negative electrode paste is applied to an electrode base body composed of an iron punched plate to which nickel metal plating is applied, and it is dried, and a negative electrode plate is formed. As for the paste formed by mixing a binding agent in the graphite powder, the viscosity is low, and when the meso phase globule carbon powder is mixed in this, the paste viscosity is improved,

and thick painting of the negative electrode plate becomes possible. As for the meso phase globule carbon powder, a lithium storing and releasing quantity is large, so that electrode filling density is improved. Thereby, battery energy density is heightened, and reliability is improved.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio